

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(11) **DE 4000777 A1**

(51) Int. Cl. 5:

**C04B 35/58**

C 04 B 41/80

(21) Aktenzeichen: P 40 00 777.4  
(22) Anmeldetag: 12. 1. 90  
(43) Offenlegungstag: 2. 8. 90

(30) Unionspriorität: (22) (33) (31)

12.01.89 JP 1-5791

(71) Anmelder:

NGK Spark Plug Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

(74) Vertreter:

Racke, K., Dipl.-Phys. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 7800  
Freiburg

(72) Erfinder:

Suzuki, Junichiro; Kayukawa, Masahide, Nagoya,  
Aichi, JP

(54) Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper

Ein Sinterkörper auf Siliziumnitridbasis verfügt über einen Oberflächenbereich und einen Innenbereich, die einstückig miteinander verbunden geformt sind, in dem der Abfall der  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Sialonkörner im Oberflächenbereich bezüglich dem in dem inneren Bereich 30 bis 100 Volumenprozent besteht. Die Korngrenzenphase des Oberflächenbereichs ist glasartig oder zum Teil oder ganz kristallisiert. Die kristallisierte Grenzphase umfaßt eine  $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ -Grundverbindung, dargestellt durch  $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot n\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot mX$ , wobei  $n = 1-5$ ;  $X = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $m = 0-4$  bedeutet, d. h. z. B. Metolith, J-Phase (Mohlerit), K-Phase Wollastonit), H-Phase (Apatit) oder A-Phase ( $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 5\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sinterhilfen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YN, AlN, MgO, CaO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und/oder seltenen Erde-Oxiden bilden Grenzphasen. Der Sinterkörper kann 30 Gewichtsprozent oder weniger der Verbindungen (Oxide, Carbide oder Nitride) der Untergruppen IVa, Va und VIa des internationalen Periodensystems als dritte verstreuete Elemente aufweisen. Dieser Sinterkörper mit dem modifizierten Oberflächenbereich zeigt inhärente Eigenschaften des inneren Bereichs und die Eigenschaft des Oberflächenbereichs, die in einer hohen Abnutzungsfestigkeit und Zähigkeit resultiert, die sie als Schneidwerkzeuge besonders geeignet machen.

**DE 4000777 A1**

**DE 4000777 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper und insbesondere einen Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper, der eine verbesserte Verschleißfestigkeit aufweist, ohne in seinen wesentlichen Eigenschaften, wie Zähigkeit, verschlechtert zu sein. Die vorliegende Erfindung kann für Werkzeugmaschinen, verschleißfeste (abnutzungsfeste) Teile und übereinanderliegende Teile verwendet werden.

In der japanischen Auslegeschrift 63-1278 ist ein üblicher Siliziumnitrid-Sinterkörper beschrieben, der einen Oberflächenüberzug aus einem keramischen Material mit einer hohen Härte oder einer verbesserten Verschleißfestigkeit hat.

Ein weiterer Siliziumnitrid-Sinterkörper ist bekannt, bei dem Kristallphasen von sowohl  $\alpha$ -Sialon als auch  $\beta$ -Sialon homogen über den gesamten Sinterkörper verteilt sind (japanische Auslegeschrift Nr. 63-35594 (1988) usw.). Mit der Erfindung sollen die nachfolgenden Probleme gelöst werden:

Bei dem zuerst genannten Sinterkörper ist es schwierig, eine ausreichende Haltekraft mit dem Substrat zu erhalten, da unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten und/oder chemische Affinitäten zwischen dem keramischen Überzugsmaterial und dem Siliziumnitridsubstrat vorhanden sind, aus denen sich hohe Kosten ergeben, die als ökonomisches Problem anzusehen sind. Aus diesem Grunde hat der zuerst genannte Sinterkörper fast keine praktische Anwendung gefunden.

Der zuletzt genannte Sinterkörper, der sowohl Kristallphasen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sialon in gleichmäßiger Verteilung über den gesamten Sinterkörper enthält, leidet unter der Veränderung in seinen Eigenschaften, wenn ihre Anteile sich ändern und kann nicht jede Eigenschaft entfalten. Insbesondere wenn man versucht, eine Eigenschaft zu verbessern, wird eine andere der Eigenschaften zwangsläufig verschlechtert, was in eine mittelmäßige Leistungsfähigkeit beim Ausgleich beider Eigenschaften resultiert.

Daher ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper zu schaffen, bei dem die Oberfläche verbessert ist, um einen Oberflächenbereich zu bilden, der eine höhere Verschleißfestigkeit aufweist, wobei die Eigenschaften des Materials im Oberflächenbereich und im Innenbereich in zufriedenstellender Weise vorkommen.

Als Ergebnis der Nachforschungen nach dem Grund der schlechten Verschleißfestigkeit von Siliziumnitrid wurde die nachfolgende Erkenntnis gewonnen, auf der die vorliegende Erfindung aufbaut.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die oben angegebene Aufgabe durch eine Siliziumnitridgrundstoff-Sinterlegierung gelöst werden, die einen Oberflächenbereich und einen inneren Bereich aufweist, die einstückig miteinander geformt sind, wobei die Menge an Kristalkörnern aus Siliziumnitrid und Sialon in dem Oberflächenbereich um 30 Volumenprozent oder mehr kleiner als in dem inneren Bereich ist.

In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung kann die oben angegebene Aufgabe durch einen Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper gelöst werden, der einen Oberflächenbereich und einen inneren Bereich aufweist, die einstückig miteinander geformt sind, wobei das Verhältnis des Inhalts an kristallinen Verbindungen, die einen Teil oder die ganze Korngrenzenphase in dem inneren Bereich bilden, zu dem des Oberflächenbereichs, wie es durch die Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode ermittelbar ist, kleiner als 0,5 ist.

Gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung, die eine weitere Verbesserung gegenüber der ersten und der zweiten Ausführungsform bietet, ist das Verhältnis des Gehalts an kristallinen Verbindungen, die einen Teil oder die ganze Korngrenzenphase in dem inneren Bereich bilden, zu dem Gehalt an Siliziumnitrid und Sialon desselben Bereichs, wie es durch die Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode ermittelbar ist, 0,3 oder größer ist.

Gemäß einer vierten Ausführungsform der Erfindung ist Melilit "die kristalline Verbindung, die ganz oder zum Teil die Korngrenzenphase" des Oberflächenbereichs gemäß der zweiten Ausführungsform bildet.

Gemäß einer fünften Ausführungsform der Erfindung ist Melilit "die kristalline Verbindung, die ganz oder zum Teil die Korngrenzenphase" des Oberflächenbereichs gemäß der dritten Ausführungsform bildet.

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung sind in den folgenden Ausführungsbeispielen beschrieben.

Im ersten Ausführungsbeispiel kann die Korngrenzenphase eine Glasphase oder auch eine kristalline Phase sein, bei der die ganze oder ein Teil der Korngrenzenphase kristallisiert ist. Die Korngrenzenphase des Oberflächenbereichs ist größtenteils in der Glasphase, wenn  $Y_2O_3$  nicht (oder nur in geringem Ausmaß) vorkommt. In einem Fall, in dem das Kristallisierungsverfahren nicht angewandt wird, wird die Glasphase in der Grenzphase des Oberflächenbereichs verbleiben. Die in der Korngrenzenphase enthaltene kristalline Phase, die  $Si_3N_4 - Y_2O_3$ -Grundverbindung ( $Si_3N_4 \cdot nY_2O_3 \cdot mX$ ), bildet die Melilit-Phase, die J-, K-, H- oder A-Phase, oder eine hieraus gebildete Mischphase. Diese Phasen können entsprechend den folgenden Formeln ausgedrückt werden:

M-Phase (Melilit)  $Si_3Y_2O_3N_4$  ( $Si_3N_4 \cdot Y_2O_3$ )

J-Phase (Mohlerit)  $Si_2Y_4O_7N_4$  ( $Si_2N_2O \cdot 2Y_2O_3$ )

K-Phase (Wollastonit)  $SiYO_2N$  ( $Si_3N_4 \cdot 2Y_2O_3 \cdot SiO_2$ )

H-Phase (Apatit)  $Si_3Y_{10}O_{23}N_4$  ( $Si_3N_4 \cdot 5Y_2O_3 \cdot 4SiO_2$ )  
A-Phase (—)  $Si_3Y_{10}Al_2O_{18}N_4$  ( $Si_3N_4 \cdot 5Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ )

Diese Phasen können durch die folgende Summenformel angegeben werden:

65  $Si_3N_4 - nY_2O_3 - mX$

( $n = 1 - 5; X = SiO_2, Al_2O_3; m = 0 - 4$ ).

Es wurde gefunden, daß das Werkstück oder das zu schneidende Material meistens eine auf Eisen basierende Legierung ist, für die Silizium Si, das Hauptelement des Siliziumnitrids, eine hohe chemische Affinität zeigt, was die schlechte Verschleißfestigkeit von Siliziumnitrid erklärt. Beim Sintern von Siliziumnitrid wurden bis jetzt Versuche unternommen, um eine Zersetzung und Verdampfung von Siliziumnitrid zu vermeiden.

Die vorliegende Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß bei einem Sinterkörper aus Siliziumnitrid-Grundstoff, bei dem die Zersetzung und die Verdampfung des Siliziumnitrid-Bestandteils in geschickter Weise ausgenutzt wird und bei dem die Größe des Abfallens der Konzentration des Silizium im Oberflächenbereich einen vorbestimmten Wert beträgt oder vielmehr in Beziehung zum Siliziumgehalt im Siliziumnitrid im inneren Bereich steht, die Verschleißfestigkeit verbessert werden kann, ohne die Zähigkeit zu verschlechtern.

Es ist somit ein Merkmal der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, daß der Siliziumgehalt im Oberflächenbereich des Sinterkörpers aus Siliziumnitrid sich von demjenigen im Innenbereich unterscheidet und daß der Anteil der Grenzphase in dem Oberflächenbereich dementsprechend ansteigt. Die Steilheit des Abfallens im Siliziumgehalt wird gemäß der nachfolgend gezeigten Formel berechnet:

$$\text{Steilheit des Abfallens des Si} = \frac{\text{Si-Gehalt im Innenbereich} - \text{Si-Gehalt im Oberflächenbereich}}{\text{Si-Gehalt im Innenbereich}} \times 100 \text{ (gewichtsmäßig).}$$

Bei dem Sinterkörper aus Siliziumnitrid gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist die Steilheit des Abfallens von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und/oder der Sialonkörner im Oberflächenbereich um 30 Volumenprozent oder mehr gegenüber dem Innenbereich verringert, in dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  unverdampft verbleibt. Aus diesem Grunde können die wesentlichen Eigenschaften in zufriedenstellender Weise erreicht werden, wobei eine von ihnen die höhere Verschleißfestigkeit des Oberflächenbereichs und die andere die hohe Zähigkeit des Innenbereichs ist. In anderen Worten, der Sinterkörper gemäß der Erfindung hat nicht die Eigenschaften, die zwischen diesen beiden Eigenschaften liegen. Demgemäß wurde es mit dem vorliegenden Sinterkörper möglich, die Verschleißfestigkeit durch eine Oberflächenveränderung zu verbessern, ohne die wesentlichen Eigenschaften im Innenbereich des Körpers zu verschlechtern.

Der Oberflächenbereich und der Innenbereich blättern nicht voneinander ab, da diese Bereiche einen Festkörper bilden, die miteinander durch eine starke Bindekruste zusammengehalten und vereinigt werden.

Die vorliegende Erfindung schafft auch ein Verfahren zum Erzeugen des verbesserten Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörpers, was später erörtert werden wird.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Steilheit des Konzentrationsabfalls des Siliziumnitrids und der Sialonkörner so gewählt, daß sie nicht kleiner als 30 Volumenprozent ist, da, wenn die oben erwähnte Steilheit des Konzentrationsabfalls nicht ausreicht, der Abfalleffekt ungenügend ist, wohingegen wenn die Steilheit des Abfalls gleich oder größer als 30 Volumenprozent ist, die Verschleißfestigkeit verbessert werden kann, ohne die Zähigkeit zu verringern, die die Eigenschaft des Innenbereichs ist. Die Steilheit des Abfalls ist vorzugsweise nicht kleiner als 50 Volumenprozent, da dann die Verschleißfestigkeit deutlich verbessert werden kann. Der Gehalt an Siliziumnitrid und an Sialonkörnern im Oberflächenbereich kann sogar fast Null sein. Jedoch kann sich in einem solchen Fall, obwohl die Verschleißfestigkeit noch deutlicher verbessert werden kann, die Rauigkeit unter Umständen verschlechtern. Aus diesem Grunde sollte diese Steilheit des Abfalls im Oberflächenbereich vorzugsweise in einem solchen Maß verkleinert werden, daß eine spröde Verbindung nicht erzeugt wird.

Der Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper der vorliegenden Erfindung, der hauptsächlich aus Siliziumnitrid besteht, kann auch aus Si—Al—O—N, daß als Sialon bezeichnet wird, hergestellt werden. Das Siliziumnitrid und/oder das Sialon kann gemäß dem vorgesehenen Zweck und Anwendungsbereich ausgewählt werden und aus dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Typ oder aus einem Gemisch davon bestehen.

Die Komponenten neben dem Siliziumnitrid und dem Sialon können die die Korngrenzenphase bildenden Komponenten oder dritte Komponenten neben der Korngrenzenphase sein. Die die Korngrenzenphase bildenden Komponenten können im allgemeinen als Sinterhilfen eingestuft werden, und können nur aus glasartigen (glasigen) Phasen bestehen oder können verschiedene Kristallphasen statt der glasartigen Phasen enthalten. Die dritten Komponenten können solche Komponenten sein, die wirksam sind, um die Verschleißfestigkeit oder Zähigkeit zu verbessern. Daher können die dritten Komponenten Verbindungen umfassen, beispielsweise Carbide, Nitride oder Oxide der Übergangsmetalle der Gruppen IVa, Va und VIa des internationalen Periodensystems oder eine oder mehrere feste Lösungen aus zwei oder mehr von diesen Verbindungen. Diese Verbindungen liegen vorzugsweise in einer Menge von nicht mehr als 30 Gewichtsprozent vor, um auf diese Weise die Zähigkeit des Sinterkörpers nicht zu verkleinern. Bevorzugte dritte Komponenten sind TiN,  $\text{ZrO}_2$ , TiC, WC,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrC}$  und/oder Whiskers wie  $\text{SiC}$  und/oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , vorzugsweise mit einem Durchmesser von 0,3 bis 2,0 Mikrometer und einer Länge von 10 bis 100 Mikrometern. Üblicherweise dienen verstreute Körner in Partikel-form dazu, die Härte zu erhöhen oder um die Zähigkeit aufgrund der Kornwachstumsverhinderung zu verbessern.

Der Innenbereich ist der Bereich des Sinterkörpers ausschließlich des Oberflächenbereichs, das heißt der Bereich des Sinterkörpers, der die inhärenten Eigenschaften des Sinterkörpers aufweist. Da  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nicht durch Zersetzung oder Verdampfung im Innenbereich entfernt wird, bleiben das oben erwähnte Siliziumnitrid, die die Korngrenzenphase bildenden Komponenten und die dritten Komponenten wie sie sind.

Der Oberflächenbereich ist der Bereich des Sinterkörpers, in dem andere Komponenten als  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und/oder Sialon in dem Maß zurückbleiben, wie der Siliziumgehalt beim Verdampfen von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verkleinert wird. Somit ist der relative Anteil der Komponenten neben dem  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und/oder beim Sialon entsprechend im Oberflächenbe-

reich angereichert. Die Dicke des Oberflächenbereichs hängt vom Zweck, von der Verwendung und der Herstellungsmethode ab und liegt gewöhnlich im Bereich von mehreren Mikrometern bis 0,1 Millimeter, in einigen Fällen bis zu 1 Millimeter. Es sei bemerkt, daß ein Sinterkörper, in dem die obigen Zusammensetzung verhältnisse sich nicht abrupt ändern, sondern sich kontinuierlich an der Grenze zwischen dem Oberflächenbereich und dem Innenbereich ändern, auch in den Bereich der vorliegenden Erfindung fällt. Somit ist es ausreichend, daß der Sinterkörper über einen Oberflächenbereich verfügt, der eine erste spezielle relative Zusammensetzung und einen Innenbereich der eine zweite spezielle relative Zusammensetzung aufweist.

Insoweit wie der vorliegende Sinterkörper gewöhnlich mit seiner rohgesinterten Oberfläche, wobei die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberflächenkomponente weggedampft ist, verwendet wird, muß eine besondere Aufmerksamkeit gegen das Verschlechtern der Oberflächenrauhigkeit durch eine derartige Verdampfung ausgeübt werden. Daher sollte die Oberflächenverdampfung gesteuert werden, so daß die Oberflächenrauhigkeit vorzugsweise nicht mehr als 12,5 gemäß der Norm JIS B 0601 ist. Bei Anwendungen, bei denen die Oberflächenrauhigkeit eine besondere Bedeutung zukommt, ist es für die Korngrenzenphasen bildenden Komponenten vorzuziehen, diese zu belassen, so daß sie die Oberfläche des Sinterkörpers überdecken.

Die folgenden Merkmale sind allen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gemein. Dabei handelt es sich darum, daß (i) der Anteil der Korngrenzenphase im Oberflächenbereich wesentlich größer als der im inneren Bereich ist und daß (ii) der Kristallisationsgrad im Oberflächenbereich höher als im inneren Bereich ist. Durch den synergistischen Effekt dieser beiden Merkmale ist die Abnutzungsfestigkeit wesentlich erhöht. Die in den ersten bis dritten Ausführungsformen aufgeführten Merkmale bestimmen die Bereichsgrößen mit einer wirksamen Erhöhung der Abnutzungsfestigkeit.

Melilith ist von den Kristallverbindungen, die die Korngrenzenphase an der Oberfläche bilden, das bevorzugte für den Fall, daß die Grenzphase eine kristalline Phase enthält. Es wurde gefunden, daß, wenn die tetragonale  $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ -Verbindung, die mit Melilith bezeichnet wird, hauptsächlich kristallisiert in dem Oberflächenbereich auftritt und in diesem Bereich in einer höheren Konzentration als in dem inneren Bereich vorkommt, die Abnutzungsfestigkeit wesentlich erhöht ist.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die meisten Werkstücke aus einer auf Eisen basierenden Legierung sind, wobei Silizium als Hauptbestandteil des Siliziumnitrids eine hohe chemische Affinität aufweist, so daß seine Abnutzungsfestigkeit kleiner ist und der Grad der Reaktion in einem solchen Ausmaß gesenkt wird, daß der Gehalt an Silizium im Vergleich zum  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verkleinert ist, um die Stabilität gegenüber Chemikalien und Abnutzung zu verbessern. Es ist kritisch für die kristalline Korngrenzenphasenbestandteile im Oberflächenbereich in einer größeren Konzentration und im inneren Bereich in einer kleineren Konzentration aufzutreten, da die Kristallisation eines höheren Gehalts der kristallinen Korngrenzenphasen- $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$ -Grundverbindung in dem inneren Bereich zu einer verminderten Zähigkeit bei Raumtemperatur führt.

Die vorliegende Erfindung ist auf der Basis des Vorgeschriebenen ausgeführt worden. Gemäß der ersten Ausführungsform ist der Gehalt an Kristallkörnern aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und/oder Sialon in dem Oberflächenbereich um 30 Volumenprozent oder mehr geringer als in dem inneren Bereich. Mit einer kleineren Differenz als 30 Volumenprozent kann ein genügender Effekt der Oberflächenveränderung, d. h. Erhöhung der Abnutzungsfestigkeit, nicht erreicht werden.

Gemäß der zweiten Ausführungsform ist ein wirksamer Effekt der Oberflächenveränderung nicht erreichbar, wenn das Verhältnis des Gehaltes der Korngrenzenphasen-Kristallverbindung in dem Oberflächenbereich zu dem in dem inneren Bereich, gemessen mit der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode, 0,5 oder mehr beträgt.

In der dritten Ausführungsform, bei der das Verhältnis des Gehaltes an kristallinem Gemisch in der Korngrenzphase im Oberflächenbereich zu dem des Gehaltes an Kristallkörnern aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und/oder Sialon im selben Bereich 0,3 oder größer ist, wie es durch das Verfahren der Erfassung der maximalen Röntgenstrahlintensität erfaßbar ist, kann die Abnutzungsfestigkeit noch weiter erhöht werden.

Der vorliegende Grundstoff-Sinterkörper wird gewöhnlich durch übliches Sintern unter atmosphärischem Druck hergestellt. Jedoch kann er auch hergestellt werden, indem ein Sintern unter einer unter Druck stehenden Gasatmosphäre oder gemäß einem heißen isostatischen Sintern (HIP-Methode) erfolgt. Es ist grundsätzlich notwendig, daß die Sinteratmosphäre Stickstoff enthält, jedoch unter der Bedingung, z. B. derart, daß die Menge an Siliziumnitrid und/oder Sialonkörnern im Oberflächenbereich abnimmt. Der Sinterdruck kann zwischen einem Vakuum (oder reduziertem Druck) bis zu mehreren tausend Atmosphären variieren. Die Sintertemperatur ist vorzugsweise in der Größenordnung von 1500 bis 1800 Grad Celsius und liegt insbesondere im Bereich zwischen 1600 und 1700 Grad Celsius.

Der erfundengemäße Sinterkörper kann im wesentlichen in der folgenden Weise hergestellt werden. Pulverförmiges Siliziumnitrid und Sinterhilfen werden mit einem erwünschten Mischungsverhältnis ausgewogen, gemischt und pulverisiert. Die Sinterhilfen können solche sein, die beim Sintern unter Atmosphärendruck oder Gasdruck oder Sintern gemäß dem HIP-Verfahren verwendet werden und enthalten vorzugsweise das Element Si nicht. Somit können als Beispiele folgende Sinterhilfen wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder Oxide der seltenen Erden aufgezählt werden. Die pulverartige Ausgangsmasse wird geformt und unter Druck auf die gewünschte Gestalt verdichtet und gesintert. Zum Verdampfen (oder Verflüchtigen) des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf der Oberfläche während des Sinterns können die Partialdrücke des Stickstoffs und/oder Silizium erniedrigt werden, oder es kann eine reduzierende Atmosphäre eingesetzt werden.

Üblicherweise kann die pulverförmige Ausgangsmasse wie folgt zusammengesetzt sein:

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50—95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 60—90 Gewichtsprozent und am besten 64—86 Gewichtsprozent	5
Sinterhilfe*)	5—30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 7—20 Gewichtsprozent und am besten 10—20 Gewichtsprozent	
dritte Komponente**) )	30 Gewichtsprozent oder weniger, vorzugsweise 25 Gewichtsprozent oder weniger	
*) Sinterhilfe: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CaO, AlON, YN, Oxide der seltenen Erden		10
**) Komponenten (Oxid, Carbid, Nitrid usw.) der Untergruppen IVa (Ti, Zr, Hf), Va (V, Nb, Ta) und VIa (Cr, Mo, W)		

Die Ausgangspulvermasse (Mischung) hat eine durchschnittliche Teilchengröße von vorzugsweise 5 Mikrometer oder weniger, am besten 2 Mikrometer oder weniger.

Somit kann der Herstellungsprozeß wie folgt zusammengefaßt werden:

- (a) Vorbereiten einer Ausgangspulvermasse definierter Zusammensetzung, einschließlich Mischen (gewöhnlich mit gleichzeitiger Pulverisierung),
- (b) Herstellen eines Preßkörpers der gewünschten Gestalt,
- (c) Sintern des Preßkörpers unter der Bedingung, daß das an der Oberfläche des Sinterkörpers vorhandene Siliziumnitrid verdampft werden kann, um einen Si-verarmten Oberflächenbereich bei einer spezifischen Temperatur zu bilden.

Das Sintern wird für eine gewisse Zeitperiode durchgeführt, die ausreicht, um den Preßkörper zu sintern, vorzugsweise 0,5 bis 5 Stunden und am besten 1 bis 3 Stunden. Die Sinterbedingung wird durch eine spezielle Atmosphäre zum Sintern bereitgestellt, wobei reduzierte Teildrücke des Stickstoffs und/oder des Silizium oder eine reduzierende Atmosphäre vorliegen, wie solche, die (insbesondere zusätzlich zu redzierten Partialdrücken) CO<sub>2</sub> und/oder Co enthalten. Im allgemeinen variieren die Sinterbedingungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Sintertemperatur. Dies bedeutet, daß die Atmosphäre auf einen geringfügig niedrigeren Partialdruck des N<sub>2</sub> und/oder Si eingestellt ist als diejenigen, die als für eine gewisse Zusammensetzung bezüglich der Temperatur, zum Beispiel gemäß Fig. 5, als geeignet angesehen werden. In dieser Art und Weise kann eine geeignete Menge von Si und N zersetzt und vom Oberflächenbereich in einem solchen Ausmaß verflüchtigt werden, daß keine rauhe Oberfläche erzeugt wird.

Der resultierende Oberflächenbereich des Sinterkörpers wird hauptsächlich durch die Sinterhilfen und/oder resultierenden Verbindungen davon (oder weiteren dritten Komponenten) gebildet, in denen Si und/oder N als feste Lösung enthalten ist. Durch Verdampfen von Si und N werden die verbleibenden Grenzphasen und dritten Komponenten in dem Oberflächenbereich relativ zum Innenbereich angereichert, was eine Veränderung in der Dichte und der Zähigkeit (die Härte wird verbessert) nach sich zieht. Die Menge von Siliziumnitrid und/oder Sialon im Oberflächenbereich ist relativ kleiner als im inneren Bereich (vorzugsweise um wenigstens 30 Volumenprozent, bis hin zu 100 Volumenprozent).

Gemäß der vierten Ausführungsform der Erfindung unterscheidet sich der Gehalt an Melilith in dem Oberflächenbereich von dem im inneren Bereich, wenn eine Messung wie die Röntgenstrahlenmaximalverhältnismethode durchgeführt wird. Dieses Verhältnis des Melilith-Gehalts in dem inneren Bereich zu dem in dem Oberflächenbereich wird kleiner als 0,5 vorherbestimmt, weil ein wirksamer Effekt nicht bei 0,5 oder größer gezeigt werden kann. Die Abnutzungsfestigkeit kann erhöht werden ohne die gewünschten Eigenschaften der höheren Zähigkeit in dem inneren Bereich zu vermindern.

Gemäß der fünften Ausführungsform ist das maximale Röntgenstrahlenintensitätsverhältnis des Melilith-Gehalts zu dem Siliziumnitrid-Gehalt in dem Oberflächenbereich nicht kleiner als 0,3. In diesem Fall kann der Melilith-Gehalt erhöht werden, während der Silizium-Gehalt vermindert werden kann, um die Abnutzungsfestigkeit bedeutend zu erhöhen.

Obwohl der Sinterkörper auf Siliziumnitrid-Basis in vielen Fällen im wesentlichen aus Siliziumnitrid besteht, kann er auch aus Sialon hergestellt sein, wie es oben angegeben wurde, da der Zweck der vorliegenden Erfindung in der Oberflächenveränderung liegt, welche dadurch hervorgerufen wird, daß der Gehalt an einer Korngrenzenphasen-Kristallverbindung, wie z. B. Melilith, in dem Oberflächenbereich gegenüber dem entsprechenden Gehalt in dem inneren Bereich erhöht wird. Siliziumnitrid oder Sialon des  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Typs oder eine Mischung daraus kann entsprechend dem Zweck und der Anwendung ausgewählt werden.

Erfindungsgemäß liegt das Mischungsverhältnis von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üblicherweise zwischen 1 und 20 Gewichtsprozent und vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent im Falle, daß die Korngrenzenphase die Kristallbestandteile enthält. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird als Donator von Yttrium Y vorgezogen, das ein wesentliches Element der Korngrenzenphase-Kristallverbindung, wie z. B. Melilith, ist; und mindestens 1 Gewichtsprozent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist hierfür notwendig. Ein Überschuß an Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt zu einer Erniedrigung des Hochtemperaturverhaltens als eine Folge des Anwachsens der Korngrenzenphase. Das Element Y kann auch eingeführt werden, wenn es nicht als ein Bestandteil eines Oxiids, sondern z. B. eines Nitrids oder Silicids vorliegt. Diese Verbindungen werden in einer gemäß Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechneten Menge verwendet. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder AlN, die eine bedeutende Rolle in der Melilith-Kristallisation spielen, können zeitgleich mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeführt werden. Die bevorzugten Mengen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und AlN sind 1 bis 10 Gewichtsprozent bzw. 1 bis 10 Gewichtsprozent. AlN kann in einem etwas stärkerem Maße als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beigefügt werden, um ein besseres Ergebnis zu erhalten. Zusätzlich können übliche Sinterhilfen zum

Normaldrucksintern von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verwendet werden, wie z. B. wenigstens eine der folgenden Verbindungen,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder Oxide der seltenen Erden-Elemente.

Siliziumnitrid kann auch durch dritte Komponenten ersetzt werden, die zur Erhöhung der Abnutzungsfestigkeit und der Bruchfestigkeit führen. In diesem Zusammenhang können folgende Verbindungen als Beispiel genannt werden, ein oder zwei Carbide, Nitride oder Oxide der Übergangsmetalle der Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems oder Elemente, oder eine feste Lösung von zwei oder mehr dieser Verbindungen. Diese Ersatzverbindungen liegen vorzugsweise in einer Menge von nicht mehr als 30 Gewichtsprozent vor, um auf diese Weise die Zähigkeit des Sinterkörpers nicht zu verkleinern.

Mit dem inneren Bereich ist der Bereich des Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörpers ohne den Oberflächenbereich bezeichnet. Der innere Bereich macht seinen Hauptanteil aus, d. h. es ist der Bereich, der die inhärenten Eigenschaften des vorliegenden Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörpers zeigt.

Bei dem Oberflächenbereich handelt es sich, gemäß der zweiten Ausführungsform, um den Abschnitt des Sinterkörpers, in dem der relative Gehalt der  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$ -Grundverbindung, wie z. B. Melilit erhöht ist. Die Dicke des Oberflächenbereichs liegt üblicherweise in dem Bereich zwischen einigen Mikrometern und 0,1 Millimeter und reicht manchmal bis 1 Millimeter, je nach dem Zweck, der Anwendung oder dem Produktionsverfahren. Wenn eine große Menge der Kristalle der  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$ -Grundverbindung die gesamte Oberfläche des Sinterkörpers bedeckt, ist diese Schicht in einem Zustand, in dem fast kein  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und/oder Sialonkörner enthalten sind (jedoch ist die dritte Komponente = verstreute Phase ist enthalten) und die daher zu einem 100prozentigen Abfall an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Sialon führt. Die Dicke einer solchen kristallinen Schicht (100prozentiger Zustand der Verminderung) beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Mikrometer, um zu verhindern, daß die Stärke des Sinterkörpers in seiner Gesamtheit vermindert ist.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch den Fall, in dem das obige Zusammensetzungsverhältnis sich nicht abrupt, sondern kontinuierlich verändert; es reicht aus, daß der Sinterkörper einen Oberflächenbereich mit einem vorbestimmten ersten Zusammensetzungsverhältnis und einen inneren Bereich mit einem vorbestimmten zweiten Zusammensetzungsverhältnis aufweist.

Das Verfahren zur Herstellung des Sinterkörpers in der vierten Ausführungsform der Erfindung entspricht dem oben Beschriebenen. Obwohl Sintern vorzugsweise unter Verdampfungsbedingungen für den Oberflächenbereich mit einer geeigneten Menge an Siliziumnitrid durchgeführt wird, ist die vorliegende Erfindung nicht auf ein solches Verfahren festgelegt. Das Sintern wird in einer Stickstoff-enthaltenden Atmosphäre durchgeführt und der Stickstoff-Partialdruck liegt zwischen dem Vakuum und einigen tausend Atmosphären. Atmosphären, die üblicherweise beim Sintern von Siliziumnitrid oder Sialon verwendet werden, können zum Sintern gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

Zum Formen der Oberfläche des Sinterkörpers gemäß der vorliegenden Erfindung vor dem (oder nach dem oder während des) Sinterns ist es vorzuziehen, die Korngrenzenphasen zu einer  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$ -Grundverbindung, wie Melilit, auszukristallisieren. Zu diesem Zweck wird die Temperatur in einem Bereich zwischen 1400 und 1700° Celsius und vorzugsweise zwischen 1500 und 1650° Celsius für eine vorbestimmte Zeit gehalten oder die Kühlrate wird verzögert. Das Halten dieser Temperatur kann im Anschluß an das Sintern durchgeführt werden oder durch Wiederaufheizen auf die oben angegebene Temperatur nach dem üblichen Sintern. Während des Kristallisationsprozesses muß besondere Vorsicht gezeigt werden, um nicht ein Überheizen zu bewirken, da sonst die  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$ -Grundverbindung, wie z. B. Melilit, nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in der inneren Korngrenzphase des Sinterkörpers kristallisiert. Zur Erhöhung des Ausmaßes der Melilit-Kristallisation im Oberflächenbereich im Vergleich zu der im inneren Bereich, kann die Sinteratmosphäre, wie z. B. der Stickstoff- und/oder der Sauerstoff-Partialdruck, entsprechend kontrolliert werden oder die Oberfläche kann durch eine Verbindung abgedeckt sein, die die Melilit-Kristallisation fördert.

Das Voranschreiten der Kristallisation der M-, J-, K-, H- und A-Phasen auf dem Oberflächenbereich wird im wesentlichen durch die Einstellung der Sinterzeit und der Menge der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Komponente beeinflußt. Gemäß der vorliegenden Erfindung unterliegt die Zusammensetzung des Oberflächenbereichs der komplexen Veränderung aufgrund der Verdampfung ihrer Komponenten. Deshalb sind die resultierenden Kristallphasen durch die Veränderung der Atmosphäre und auch durch die kompositorische Absonderung während des Kühlens beeinflußt. Hierfür kann Bezug genommen werden, soweit es ein lokales Auftreten betrifft, auf ein  $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$  ternäres Phasendiagramm Fig. 11 (von F.F. Lange et al., J. Am. Ceram. Soc. 60 (5–6), S. 249–252 (1977)) oder auf einen Artikel von Hayasi, Yoh et al. (Fig. 3 aus Powder and Powder Metallurgy 34 (1), S. 26–31).

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnung näher beschrieben. Es zeigt Fig. 1 eine grafische Darstellung zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen der Steilheit des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sialon-Afalls im Oberflächenbereich und der Verschleißfestigkeit.

Fig. 2 eine Querschnittsansicht der Gestalt eines Werkstückes, das im Test 1 verwendet wurde,

Fig. 3 eine Querschnittsansicht der Gestalt eines Werkstückes, das im Test 2 verwendet wurde,

Fig. 4 eine Querschnittsansicht der Gestalt eines Werkstückes, das im Test 3 verwendet wurde,

Fig. 5 ein bekanntes Phasendiagramm, das die Beziehung zwischen der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Phase und den Partialdrücken der Sinteratmosphäre veranschaulicht,

Fig. 6 eine grafische Darstellung zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen dem Oberflächenbereich/innerer Bereich-Anteils-Verhältnis  $R_2$  des Gehalts an Melilit und der Abnutzungsfestigkeit,

Fig. 7 eine grafische Darstellung zur Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen dem Melilit/Siliziumnitrid-Gehalts-Verhältnis  $R_1$  im Oberflächenbereich und der Abnutzungsfestigkeit,

Fig. 8 eine grafische Darstellung der Ergebnisse einer Röntgenstrahlenbeugungsanalyse des Oberflächenbereichs des Sinterkörpers von Probe Nr. 28,

Fig. 9 eine grafische Darstellung der Ergebnisse einer Röntgenstrahlenbeugungsanalyse des inneren Bereichs

des Sinterkörpers von Probe Nr. 28,

Fig. 10 (a) und (b) Diagramme, die die Struktur jeweils des Oberflächenbereichs und des inneren Bereichs zeigen, und

Fig. 11 ein bekanntes  $\text{SiO}_2$ – $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  ternäres Phasendiagramm, das von bei 1600 bis 1750° Celsius heißgepreßten Mustern erzeugt wurde.

Nachfolgend wird die Erfahrung unter Bezugnahme auf zahlreiche beispielhafte Ausführungsbeispiele beschrieben.

Ein erstes Ausführungsbeispiel betrifft die erste bis dritte Ausführungsform.

Der Si-Gehalt im Oberflächenbereich ist im Vergleich zu dem in dem inneren Bereich abgesenkt worden, während das Grenzphasen-Kristallgemisch, d. h. die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Grundverbindung, auf dem Oberflächenbereich kristallisiert wurde. Die Untersuchungen wurden auf die Auswirkungen dieser Maßnahmen gerichtet.

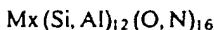
Als Pulver für das Ausgangsmaterial wurden pulverförmiges  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit einer mittleren Teilchengröße von 0,6 Mikrometer ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Anteil nicht geringer als 90 Volumenprozent), pulverförmiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgO}$  mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 Mikrometern,  $\text{AlN}$ -Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 1,3 Mikrometern, pulverförmiges  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mit einer mittleren Teilchengröße von 1,2 Mikrometern, pulverförmiges  $\text{ZrO}_2$  mit einer mittleren Teilchengröße von 0,4 Mikrometern, pulverförmiges  $\text{TiN}$  mit einer mittleren Teilchengröße von 1,2 Mikrometern, pulverförmiges  $\text{HfN}$  mit einer mittleren Teilchengröße von 1,7 Mikrometern und pulverförmiges WC mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 Mikrometern unter Berücksichtigung der Zusammensetzungsverhältnisse in der Tabelle genommen und in einer Naß-Kugelmühle 48 Stungen gemischt. Dem resultierenden Gemisch wurde ein Formmittel beigegeben und es wurde getrocknet.

Jede der resultierenden Pulvermischungen (Ausgangspulvermasse) wurde in einer Metallform druckgeformt und in einer Atmosphäre, die hauptsächlich Stickstoff enthielt, unter der Stickstoffatmosphäre von 0,7 bis 10 atom (und teilweise auch unter der Anwesenheit von Kohlensäuregas) und bei einer Temperatur von 1650 bis 1750 Grad Celsius gesintert, um Sinterprodukte herzustellen. Die Dicke des Oberflächenbereichs von diesen Sinterprodukten war etwa 0,01 bis 0,1 Millimeter für beide Fälle, wobei diese durch Oberflächenentfernung, durch Schleifen und Röntgenstrahlbrechung eines kleinen Bereiches (Röntgenstrahl-Mikroanalysator) gemessen wurde.

Die gesinterten Produkte wurden auf eine Größe von SNMN 432 gemäß der JIS B 4103 nachbearbeitet, um Teststücke (oder Spitzen) 2 zu bilden. Das Nacharbeiten der Sinterprodukte erfolgte durch Schleifen der oberen und unteren Oberflächen, wobei die Seitenflächen des Sinterproduktes im Zustand der rohgesinterten Flächen blieb. Die Größe der Teststücke wurde zum Zeitpunkt der Druckformung angepaßt. Eine Auswertung wurde durch die folgenden drei Tests 1 bis 3 durchgeführt, wobei die Tests 1 und 2 zur Bewertung der Verschleißfestigkeit und der Test 3 zur Bewertung der Festigkeit dienen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 und in Fig. 1 dargestellt.

Alle Beispiele zeigen Dichten von wenigstens 99,5 Prozent bezüglich der theoretischen Dichte. Der Innenbereich bestehend aus Sialon war vom  $\beta$ -Typus in Nr. 3, Nr. C2 und Nr. 4 und ( $\beta$ -Typus +  $\alpha$ -Typus) in den Nrn. 5–9 und Nr. C3, in denen das  $\alpha$ -Verhältnis jeweils 0,33, 0,28, 0,34, 0,42, 0,36 und 0,22 in dieser Reihenfolge ist. Das  $\alpha$ -Verhältnis ist definiert durch  $\alpha/(\alpha+\beta)$  gemessen gemäß der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode.

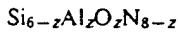
$\alpha$ -Sialon ist eine feste Lösung des Substitutions/Zwischengittertypes, bei der ein Teil der Siliziumatome in der  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{Na}$ -Struktur durch Aluminium ersetzt ist und ein Teil der N-Atome in der gleichen Struktur durch O ersetzt ist, und bei der weiterhin Elemente wie Li, Na, Mg, Ca, Y oder seltene Erden-Elemente eine feste Lösung bilden, die in den Zwischengitterraum zwischen (Si, Al) und (O, N) eindringt. Im allgemeinen ist ein solches  $\alpha$ -Sialon durch die Formel



ausgedrückt, wobei  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Y}$  oder ein selenes Erde-Element und  $0 < x \leq 2$  ist.

Auf der anderen Seite ist  $\beta$ -Sialon eine feste Lösung des Substitutionstypes, die aus einer festen Lösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  und  $\text{SiO}_2$  in  $\beta$ -Siliziumnitrid gebildet ist, das heißt, bei der Al und O ein Teil der Si-Atome und N-Atome in dem  $\beta$ -Siliziumnitrid jeweils substituieren.

Dieses  $\beta$ -Sialon wird durch die Formel



mit  $0 < z \leq 4$  ausgedrückt.

Die Bedingungen für die Tests 1, 2 und 3 sind wie unten dargestellt, wobei die Bedingungen für den Test 2 in Klammern gezeigt sind und diejenigen für den Test 3 in rechteckigen Klammern. Die Haltbarkeit im Verfahren 1 ist als die Zeit gegeben, die bis zur Zerstörung oder Versagen, wie nachfolgend beschrieben, führt. Die Zerstörung oder das Versagen in diesem Fall ist nicht nur eine Folge der mechanischen Festigkeit, sondern auch der Vergrößerung des Schneid- und Bearbeitungswiderstandes infolge der Abnutzung und ist als Maß für die Verschleißfestigkeit verwendet.

		Test 1	Test 2	Test 3
5	Werkstück	Inconel 718	(FC20)	[FC23]
	Schnidgeschwindigkeit (m/Minute)	250	(600)	[150]
	Schnitttiefe (mm)	1	(0,5)	[2]
	Vorschub (mm/Umd)	0,25	(0,2)	[0,6]
	Kühlmittel	wasser-lösliches Öl	(keins)	[keins]
10	Schnidgeschwindigkeit (sec)	bis Bruch	(330)	[bis Bruch]
	Bewertung der Haltbarkeit	sec	(mm)	[Zahl der Riefen]

## Form des Werkstückes

15

(1 in der Figur)

## Test 1

20 Ringröhrenform mit einem Außendurchmesser von 300 mm und einem Innendurchmesser von 200 mm, wie in Fig. 2 dargestellt.

## Test 2

25 (Stabform mit einem Außendurchmesser von 240 mm, wie in Fig. 3 gezeigt).

## Test 3

30 [Stabform bis zum Auftreten von Ringnuten mit der Furchtiefe von 15 mm und dem Außendurchmesser von 240 mm, wie in Fig. 4 gezeigt].

Das Bezugszeichen 3 in der Zeichnung bezieht sich auf einen Werkzeughalter. Die Haltbarkeit oder Abnutzungsfestigkeit wurde im Test 2 durch die Abnutzung an den Seitenflächen bewertet.

Die Proben Nrn. 1 bis 8 aus Tabelle 1 beziehen sich auf die erste Ausführungsform, Probe Nr. 9 auf die zweite Ausführungsform und Proben Nrn. 10 bis 13 auf die dritte Ausführungsform. Die Probe Nr. 9 wurde durch Sinterung der Probe Nr. 3 erhalten, die anschließend zur Kristallisation einer Wärmebehandlung bei 1500° Celsius für 4 Stunden unterzogen wurde. Die Proben Nrn. 12 bis 14 sind durch Sinterung der Probe 11 bei verschiedenen Sintertemperaturen, Sinterzeiten und Sinteratmosphären (Sinterposition, z. B. Anordnung in Schiffchen oder Schmelzöfen) erzeugt worden.

Das Zusammensetzungsverhältnis für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  einschließlich des Sialon wird als Funktion der Verwendung oder Anwendung bestimmt. Es ist daher schwierig, alle Proben unter den gleichen Bedingungen zu vergleichen. Somit ist ein Typ höherer Festigkeit und ein zweiter mehr für Ni-Legierungen besser geeigneter Typ sowie ein dritter für Gußerzeugnisse mehr geeigneter Typ als Vergleichsproben Nrn. 1, 2 und 3 jeweils dargestellt. Es gibt praktisch keinen Sinn, diese drei Typen miteinander zu vergleichen, aber es ist sinnvoll, die Eigenschaften innerhalb jeden dieses Typs gegenüberzustellen. Daher ist die Tabelle 1 so aufgebaut, daß die Eigenschaften leicht innerhalb des gleichen Typs, der die gleiche oder ähnliche Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (Ausgangspulvermasse) hat, verglichen werden können. Ergebnisse des Vergleichs sind nachstehend wiedergegeben. Die Teststücke der Vergleichsproben C1 und C3 wurden durch Schleifen derjenigen gemäß den Proben Nrn. 1 und 6 durch Beseitigen des Materials bis zu einer Tiefe von mehr als 2 Millimetern von der Oberfläche vorbereitet, um den Oberflächenbereich vollständig zu beseitigen, bis der Innenbereich offengelegt wird (festgestellt durch Röntgenanalyse). Das Teststück der Vergleichsprobe C2 hat eine Zusammensetzung, die die gleiche wie die Zusammensetzung der Probe Nr. 3 ist und hat eine rohgesinterte Oberfläche, in der der Si-Gehalt auf der Oberfläche kaum reduziert worden ist.

Die Proben Nrn. 1 und 2 wurden nicht besonderen Oberflächen-Kristallisierungsverfahren unterworfen und die Grenzphase des Oberflächenbereichs bestand hauptsächlich aus Glasphasen (außer für die dritte Komponente HfN).

Ein Vergleich der erfundungsgemäßen Proben mit den Vergleichsproben mit dem reduzierten  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Sialonkorn-Anteil im Oberflächenbereich (Probe Nr. 1 mit der Vergleichsprobe C1, Probe Nr. 3 mit der Vergleichsprobe C2 und Proben Nrn. 6 bis 8 mit der Vergleichsprobe C3) bringt zutage, daß die Verschleißfestigkeit ungewöhnlich stark verbessert ist. Obwohl die Festigkeit in jedem Fall leicht verringert ist, bedeutet dies noch keinen praktischen Nachteil. Die relative Verschleißfestigkeit in den Proben Nr. 6 bis 8 und der Vergleichsprobe C3 ist in Fig. 1 dargestellt, aus der entnommen werden kann, daß die Verschleißfestigkeit um so größer wird, je größer der Abfall im  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Sialonkorn-Anteil ist, und daß ein derartiger Effekt am stärksten bei einem Abfall der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und Sialon-Körner von mehr als 30 Volumenprozent vorliegt.

Auf der anderen Seite zeigt der Vergleich der Proben Nrn. 2, 4 und 6 beim Vergleich der Proben Nrn. 1, 3 und 5 jeweils plus den Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen IVa und VIa (HfN, WC und TiN) mit den Proben Nrn. 1, 3 und 5, daß die Verschleißfestigkeit gegenüber derjenigen gemäß den Proben Nrn. 1, 3 und 5 verbessert ist. Jedoch mit einer größeren Menge des Zusatzes der Verbindung des Übergangsmetalls kann es vorkommen, daß die Festigkeit wesentlich verringert ist, wie in der Vergleichsprobe C4.

Aus dem obigen kann entnommen werden, daß bei den Proben Nrn. 1 bis 8, bei denen der Abfall von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sialonkörnern bei oder über 30 Volumenprozent liegt, die Verschleißfestigkeit verbessert ist, während die Festigkeit unverändert bleibt und daß die Eigenschaften der Materialien der oberflächigen und der inneren Abschnitte sich zufriedenstellend darstellen.

Die Proben Nrn. 9 bis 13 zeigen  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$ -Basis-Kristallkörper im Oberflächenbereich, die aus der Oberflächen-Kristallisierungsbehandlung stammen. Diese Proben zeigen eine spürbare Verbesserung im Test 1 und auch zufriedenstellende Ergebnisse in Test 3.

Tabelle I

Probennummer	Zusammensetzungsvorhältnis (Gewichtsprozent)	Si-Abfallrate (R)	$\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sialon-Körner Abfallrate (Volumen-%)	Kristallisierungs-grenzphase bei Röntgenstrahlen-analyse	Test 1 (sec)	Test 2 (mm)	Test 3 Furchenanzahl
Nr. 1	86 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 7 $\text{MgO}$ , 7 $\text{ZrO}_2$	57	77	ZrONC Spuren	39	0,29	19
C1	86 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 7 $\text{MgO}$ , 7 $\text{ZrO}_2$	0	0	ZrONC Spuren	10	0,38	20
Nr. 2	76 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 7 $\text{MgO}$ , 7 $\text{ZrO}_2$ , 10 $\text{HfN}$	61	80	ZrONC Spuren	43	0,25	10
Nr. 3	80 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 10 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 10 $\text{Al}_2\text{O}_3$	52	62	keine	65	0,25	15
C2	80 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 10 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 10 $\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	keine	30	0,30	16
Nr. 4	70 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 10 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 10 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 WC	44	65	keine	50	0,22	13
Nr. 5	84 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 AlN	57	80	Melilith	34	0,20	10
Nr. 6	64 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 AlN, 20 TiN	25	31	Melilith	40	0,22	6
Nr. 7	64 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 AlN, 20 TiN	38	47	Melilith	48	0,19	6
Nr. 8	64 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 AlN, 20 TiN	60	65	Melilith	55	0,14	6
C3	64 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 AlN, 20 TiN	0	0	Melilith	20	0,33	8
**) C4	44 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 8 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 AlN, 40 TiN	55	53	Melilith	24	0,28	1
Nr. 9	Nr. 1	67	74	H	79	0,23	14
Nr. 10	72 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 10 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 TiN	42	55	A	70	0,26	10
Nr. 11		51	62	J + A	60	0,21	9
Nr. 12		45	47	K + J	78	0,23	10
Nr. 13		55	60	H + M	67	0,23	7

\*\*) außerhalb der Erfindung.

C: Vergleichsprüfung.

M, H, A, J und K bezeichnen die Melilith-Phase, bzw. H-, A-, J- und K-Phase.

Ein zweites Ausführungsbeispiel betrifft die vierte und fünfte Ausführungsform.

Die Wirksamkeit der Melilith-Phase als Kristallisations-Korngrenzenphase ist studiert worden. Die Proben sind unter Bedingungen hergestellt worden, die die zur Herstellung der Melilithphase günstigen Zusammensetzungen und Sinterbedingungen benutzen.

Als Pulver für das Ausgangsmaterial wurden pulverförmiges  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , pulverförmiges  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlN}$ -Pulver, pulverförmiges  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , pulverförmiges  $\text{ZrO}_2$ , pulverförmiges TiN, wie in Beispiel 1, und zudem pulverförmiges  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  mit einer mittleren Teilchengröße von 5,1 Mikrometern unter Berücksichtigung der Zusammensetzungsvorhältnisse in der Tabelle 2 genommen und in einer Naß-Kugelmühle 48 Stunden gemischt. Dem resultierenden Gemisch wurde ein Formmittel beigegeben und es wurde getrocknet.

Diese resultierenden Pulvermischungen wurden in einer Metallform druckgeformt und in verschiedenen Atmosphären, die Stickstoffdrücke von 0,7 bis 10 atom aufwiesen, und bei einer Temperatur von 1650 bis 1750 Grad Celsius gesintert, um Sinterkörperprodukte mit verschiedenen Melilithanteilen herzustellen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt. Die Steilheit des Abfalls an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und Sialonkörnern im Oberflächenbereich für die Proben Nrn. 27 bis 29 beträgt 100 Volumenprozent. Die Dicke des Oberflächenbereichs der Probe Nr. 27 ist etwa 3,5 Mikrometer, wohingegen die des Oberflächenbereichs der Probe Nr. 28 ungefähr 1 Mikrometer ist. Die Ergebnisse der Röntgenstrahlbrechungsanalysen der Oberflächenbereiche und der inneren Bereiche der Probe Nr. 28 sind jeweils in den Fig. 3 bzw. 4 gezeigt. Die Dicke des Oberflächenbereichs wurde nach einer Oberflächenentfernung durch Schleifen mit Röntgenstrahlbrechung eines kleinen Bereiches (Röntgenstrahl-Mikroana-

lysator) des Oberflächenbereichs gemessen. Das Melilith/Siliziumnitrid-Gehaltsverhältnis  $R_1$  in dem Oberflächenbereich wurde gemäß Fig. 8 mit der Formel  $R_1 = I_{M1}/I_S$  berechnet, wohingegen das Verhältnis des Melilith-Gehalts in dem inneren Bereich zu dem in dem Oberflächenbereich durch das Verhältnis von  $I_{M2}$  aus Fig. 4 zu  $I_{M1}$  aus Fig. 3 bestimmt wurde, d. h. durch die Formel  $R_2 = I_{M2}/I_{M1}$ .

5 Die gesinterten Produkte wurden auf eine Größe von SNMN 432 gemäß der JIS B 4103 nachbearbeitet. Das Nachbearbeiten der Sinterprodukte erfolgte durch Schleifen der oberen und der unteren Oberflächen, wobei die Seitenflächen des Sinterproduktes im Zustand der rohgesinterten Flächen blieben. Die Sinterkörper wurden als Teststücke (oder Spalten) 2 benutzt. Die Größe der Teststücke 2 wurde zum Zeitpunkt der Druckformung angepaßt. Eine Auswertung wurde durch die folgenden zwei Tests durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der 10 Tabelle 2 und in den Fig. 5 bis 8 dargestellt.

Die Testbedingungen für die Tests 4 und 5 sind unten beschrieben, wobei die für Test 5 in Klammern dargestellt sind. Die Haltbarkeit in Test 4 wird durch die Höhe der Abnutzung in Millimeter und die in Test 5 durch die Anzahl der geschnittenen Furchen (Rissen) bis zum Bruch beschrieben.

15

		Test 4	Test 5
	Werkstück	FC20	(FC23)
20	Schneidgeschwindigkeit (m/Minute)	600	(150)
	Schnittiefe (mm)	0,5	(2)
	Vorschub (mm/Umd)	0,2	(0,6)
	Kühlmittel	keins	(keins)
	Schneidgeschwindigkeit (sec)	330	(bis Bruch)
25	Bewertung der Haltbarkeit	mm	(Zahl der Riesen)

#### Form des Werkstückes

30

#### (1 in der Figur)

#### Test 4

Stabform mit einem Außendurchmesser von 240 mm, wie in Fig. 3 gezeigt.

35

#### Test 5

(Stabform mit einer Ringnut mit einem Außendurchmesser von 240 mm und mit einer Furchtiefe von 15 mm, wie in Fig. 4 gezeigt).

Die Haltbarkeit für Test 4 wurde auf der Basis der Höhe an Verschleiß an den seitlichen Begrenzungen 40 beurteilt.

Die Zusammensetzungsverhältnisse für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und/oder Sialon wird als Funktion der Verwendung oder den Anwendungen bestimmt. Daher gibt es praktisch keinen Sinn, diese Typen mit anderen, ihrer Verwendung entsprechenden Zusammensetzungsverhältnissen zu vergleichen, aber es ist sinnvoll, die Proben innerhalb jeden Typs einander gegenüberzustellen. Die Proben der Vergleichsproben C21 und C24 sind in einer Dicke von mehr 45 als 0,5 Millimeter von der Oberfläche abgeschliffen worden, um den Oberflächenbereich vollständig zu beseitigen, bis der Innenbereich offengelegt ist. Diese sind mit \* in Tabelle 2 markiert.

Bei den erfindungsgemäßen Proben Nrn. 21 und 22 im Vergleich mit den Vergleichsproben C21 und bei den Proben Nrn. 27 bis 30 im Vergleich mit den Vergleichsproben C22 bis C24 war die Höhe des Verschleißes vermindert und die Abnutzungsfestigkeit verbessert, während die Anzahl der Furchen bis zum Bruch unverändert bleibt und so die Bruchfestigkeit erhalten bleibt. Die Proben Nrn. 23, 24, 25 und 26 zeigten ebenfalls eine höhere Abnutzungsfestigkeit. Die Testergebnisse über die Höhe des Verschleißes sind in den Fig. 5 und 6 im Vergleich zu den Proben Nrn. 27 bis 30 und den Vergleichsproben C22 und C23 gezeigt.

Die Fig. 5 zeigt, daß die Höhe des Verschleiß in den erfindungsgemäßen Proben mit einem Innen-/Oberflächen-Verhältnis an Melilith-Gehalt kleiner als 0,5 kleiner als der entsprechende Wert in den Vergleichsproben ist, bei denen dieses Verhältnis nicht kleiner als 0,5 ist. Der Vergleich zwischen den Proben Nr. 21 und Nr. 22 und der Vergleichsprobe C21, zwischen den Proben Nrn. 23 und 24 und zwischen den Proben Nrn. 25 und 26 zeigt, daß die Höhe des Verschleiß in den zuerst genannten Proben kleiner als in den zuletzt genannten Proben ist. Es kann daraus erkannt werden, daß man die bessere Abnutzungsfestigkeit erhält, wenn das Verhältnis kleiner ist, d. h. wenn der Melilith-Gehalt in dem Oberflächenbereich höher als in dem inneren Bereich ist.

60 Die Fig. 6 zeigt auch, daß je höher der Gehalt an Melilith in dem Oberflächenbereich der Probe ist, desto höher ist die Abnutzungsfestigkeit der Probe. Dies kann durch die Tatsache gestützt werden, daß bei dem Vergleich zwischen den Proben Nrn. 21 und 22 und der Vergleichsprobe C21, zwischen den Proben Nrn. 23 und 24 und zwischen den Proben Nrn. 25 und 26 die Höhe der Abnutzung in den zuerst genannten Proben mit dem höheren Wert des obigen Verhältnisses kleiner als in den zuletzt genannten Proben mit dem kleineren Wert des obigen Verhältnisses ist. Die Fig. 7 zeigt, daß, wenn das Produkt der beiden Verhältnisse  $R_1$  und  $R_2$  größer wird und der Melilith-Gehalt in der Korngrenzenphase in dem inneren Bereich erhöht wird, wie in den Proben Nrn. 27 und 28, die Anzahl der geschnittenen Furchen vermindert ist und die Bruchfestigkeit kleiner ist.

Das übliche Sialon-Schneidwerkzeug der Vergleichsprobe C25 ist besonders anfällig für Verschleiß, während

das üblich beschichtete Siliziumnitrid-Schneidwerkzeug der Vergleichsprobe C26 äußerst anfällig für Bruch ist.

Es kann aus dem obigen gesehen werden, daß bei den Proben Nrn. 21 bis 30 mit dem Melilith/Siliziumnitrid-Gehalts-Verhältnis im Oberflächenbereich zwischen 0,37 und 4,5 und mit dem Innenbereich/Oberflächenbereich-Gehalts-Verhältnis an Melilith zwischen 0,02 und 0,31 die Verschleißfestigkeit verbessert und die Bruchfestigkeit nicht gesenkt wird, so daß die Eigenschaften der Werkstoffe, die die Oberflächen- und inneren Bereiche bilden, sehr zufriedenstellend sind. Die Steilheit des Abfalls an  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sialonkörnern zeigt, daß (i) die Korngrenzenphase in dem Oberflächenbereich reichhaltiger als in dem inneren Bereich auftritt. Es kann jedoch nicht gesagt werden, daß die Steilheit des Abfalls der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Sialonkörner nicht notwendigerweise mit dem Gehaltsverhältnis  $R_2$  korreliert ist. Es wird gesehen, daß (ii) die Kristallisation eher in dem Oberflächenbereich als in dem inneren Bereich auftritt. Daher wird das Verhältnis  $R_2$  in denkbarer Weise durch die synergistischen Effekte von (i) und (ii) vorherbestimmt.

Bei dem Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper gemäß der vierten und fünften Ausführungsform kommen die inhärenten Eigenschaften der höheren Abnutzungsfestigkeit im Oberflächenbereich und der hohen Zähigkeit in dem inneren Bereich jeweils voll zum Ausdruck, da ein höherer Melilith-Gehalt in dem Oberflächenbereich als in dem inneren Bereich auftritt. Daher treten bei dem vorliegenden Sinterkörper keine mittleren Eigenschaften auf, die durch einen Ausgleich zwischen zwei Eigenschaften auftreten, wie es bei üblichen Sinterkörpern der Fall ist. Nun ist es mit dem vorliegenden Sinterkörper möglich, die Abnutzungsfestigkeit durch eine Oberflächenveränderung zu verbessern, ohne die inhärenten Eigenschaften des inneren Bereichs zu vermindern. Die Oberflächenbereiche und die inneren Bereiche sind einstückig mit einer großen Haftstärke miteinander verbunden, so daß sie nicht voneinander abblättern.

Bei dem Siliziumnitridgrundstoff-Sinterkörper gemäß der fünften Ausführungsform ist der Melilith-Gehalt in dem Oberflächenbereich höher als der Siliziumnitidgehalt, um die andauernde Abnutzungsfestigkeit zu gewährleisten.

Wie sich aus den vorstehenden Ausführungsbeispielen ergibt, ist die Verbesserung signifikant. Jedoch können zusätzliche Überzugsschichten oder Schichten auf den erfundungsgemäß gesinterten Körper aufgebracht werden, wobei die Überzugsschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlON}$  oder dergleichen mit einer Stärke von 0,5 bis 10 Mikrometern gebildet ist.

Es soll erwähnt werden, daß Abwandlungen vorgenommen werden können, ohne vom Kern- und Grundgedanken der vorliegenden Erfindung abzuweichen, wie er hierin innerhalb des Umfangs der beigefügten Ansprüche geoffenbart ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

5	Proben- nummer	Zusammensetzungsverhältnis (Gewichtsprozent)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -Sialon- Körner Abfallrate (Volumen-%)	Melilit-/ Siliziumnitrid- Verhältnis $R_1$	Innen-/ Oberflächen- Verhältnis $R_2$	Test 4 (mm)	Test 5 Furchen- anzahl
10	Nr. 21	86 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 3 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6 ZrO <sub>3</sub>	76	1,22	0,15	0,29	12
10	Nr. 22	86 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 3 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6 ZrO <sub>3</sub>	43	0,51	0,10	0,33	14
15	C21	86 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 3 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6 ZrO <sub>3</sub>	—	0	*)	0,69	15
15	Nr. 23	75 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 10 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 MgO	45	0,66	0,14	0,25	8
15	Nr. 24	75 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 10 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 MgO	38	0,37	0,31	0,19	8
20	Nr. 25	71 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 4 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 7 AlN, 12 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86	2,5	0,07	0,22	6
20	Nr. 26	71 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 4 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 7 AlN, 12 Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59	0,92	0,08	0,30	9
25	Nr. 27	70 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 8 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 AlN, 15 TiN	100***)***)	4,5	0,05	0,12	6
25	Nr. 28	70 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 8 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 AlN, 15 TiN	100***)***)	3,3	0,05	0,12	8
30	Nr. 29	70 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 8 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 AlN, 15 TiN	100	2,3	0,02	0,29	10
30	Nr. 30	70 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 8 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 AlN, 15 TiN	95	1,1	0,04	0,23	10
35	C22	70 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 8 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 AlN, 15 TiN	28	0,52	0,52	0,29	4
35	C23	70 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 8 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 AlN, 15 TiN	20	0,11	0,85	0,48	8
35	C24	70 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , 8 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 AlN, 15 TiN	—	0,52	*)	0,46	4
40	C25	übliches Sialon Werkzeug	—	—	—	0,53	11
40	C26	beschichtetes Siliziumnitridwerkzeug	—	—	—	0,24	1

\*) Oberflächenbereich entfernt.

\*\*) 100% bedeutet, daß keine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Sialon-Körner beobachtet wurden.

\*\*\*) Proben Nr. 27 und Nr. 28 weisen einen Oberflächenbereich in einer Schichtdicke von 3 bzw. 1,5 Mikrometer auf, wobei die Schicht aus TiN (dritte Komponente) und Grenzphasen gebildet wird.

## Patentansprüche

45 1. Sinterkörper auf Siliziumnitridbasis mit einem Oberflächenbereich und einem Innenbereich, die einstükkig miteinander verbunden geformt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Kristallkörnern aus Siliziumnitrid und Sialon in dem Oberflächenbereich um wenigstens 30 Volumenprozent geringer als die in dem Innenbereich ist.

50 2. Sinterkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil oder die ganze Korngrenzenphase in dem Oberflächenbereich kristallisiert ist.

55 3. Sinterkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Gehaltes an der die Korngrenzenphase in dem inneren Bereich ganz oder zum Teil bildenden kristallinen Verbindung zu dem in dem Oberflächenbereich kleiner als 0,5 bei Messung mit der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode ist.

60 4. Sinterkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Menge an der die Korngrenzenphase in dem inneren Bereich ganz oder zum Teil bildenden kristallinen Verbindung zu der Menge an Siliziumnitrid und Sialonkörnern in dem Oberflächenbereich nicht kleiner als 0,3 bei Messung mit der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode ist.

65 5. Sinterkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kristalline Korngrenzenphase in dem Oberflächenbereich mindestens eine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grundverbindung aufweist, die durch Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—n Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—m X darstellbar ist, wobei n = 1—5; X = SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und m = 0—4 bedeutet.

6. Sinterkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Grundverbindung eine Melilit-, J-, K-, H- oder A-Phase oder ein Gemisch dieser Phasen ist.

65 7. Sinterkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Melilit-Gehalts im inneren Bereich zu dem Melilit-Gehalt im Oberflächenbereich kleiner als 0,5 bei Messung mit der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode ist.

8. Sinterkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Melilit-Gehalts zu dem

Gehalt an Siliziumnitrid und Sialon im Oberflächenbereich nicht kleiner als 0,3 bei Messung mit der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode ist. 5

9. Sinterkörper auf Siliziumnitridbasis mit einem Oberflächenbereich und einem Innenbereich, die einstükkig miteinander verbunden geformt sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Melilith-Gehalts im inneren Bereich zu dem im Oberflächenbereich kleiner als 0,5 bei Messung mit der Röntgenstrahlenma-

10. Sinterkörper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Melilith-Gehalts zu dem Gehalt an Siliziumnitrid und Sialon im Oberflächenbereich nicht kleiner als 0,3 bei Messung mit der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode ist. 10

11. Sinterkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kristalline Korngrenzenphase im Oberflächenbereich im wesentlichen aus Melilith besteht. 10

12. Sinterkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Melilith-Gehalts zu dem Gehalt an Siliziumnitrid und Sialon im Oberflächenbereich nicht kleiner als 0,3 bei Messung mit der Röntgenstrahlenmaximalintensitätenverhältnismethode ist. 15

13. Sinterkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Siliziumnitrid und Sialonkörnern im Oberflächenbereich kleiner als 50 Volumenprozent oder mehr als die Menge in dem inneren Bereich ist. 15

14. Sinterkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper dritte Komponenten mit einem Anteil von 30 Gewichtsprozent oder weniger des gesamten Sinterkörpers enthält, wobei die dritten Komponenten eine Verbindung insbesondere aus den Untergruppen IVa, Va und VIa des internationalen Periodensystems enthalten. 20

15. Sinterkörper nach Anspruch 14, bei dem die Verbindungen Oxide, Carbide und Nitride sowie feste Lösungen davon sind. 20

16. Sinterkörper nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen ZrO<sub>2</sub>, WC und TiN sind. 25

17. Sinterkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Grenzphasen durch eine Sinterhilfe gebildet sind.

18. Sinterkörper nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterhilfe wenigstens eine Verbindung ist, die zu der Gruppe aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YN, AlN, MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und den Oxiden der seltenen Erden gehört. 30

19. Sinterkörper nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenbereich wenigstens mehrere Mikrometer dick ist. 30

20. Sinterkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenbereich nicht dicker als 0,1 Millimeter ist. 35

21. Sinterkörper nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenbereich nicht dicker als 1 Millimeter ist. 35

---

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

40

45

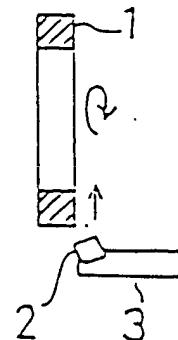
50

55

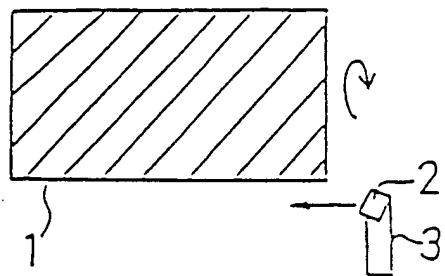
60

65

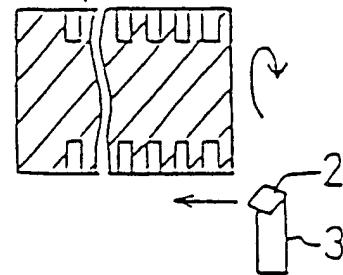
F i g . 2



F i g . 3



F i g . 4



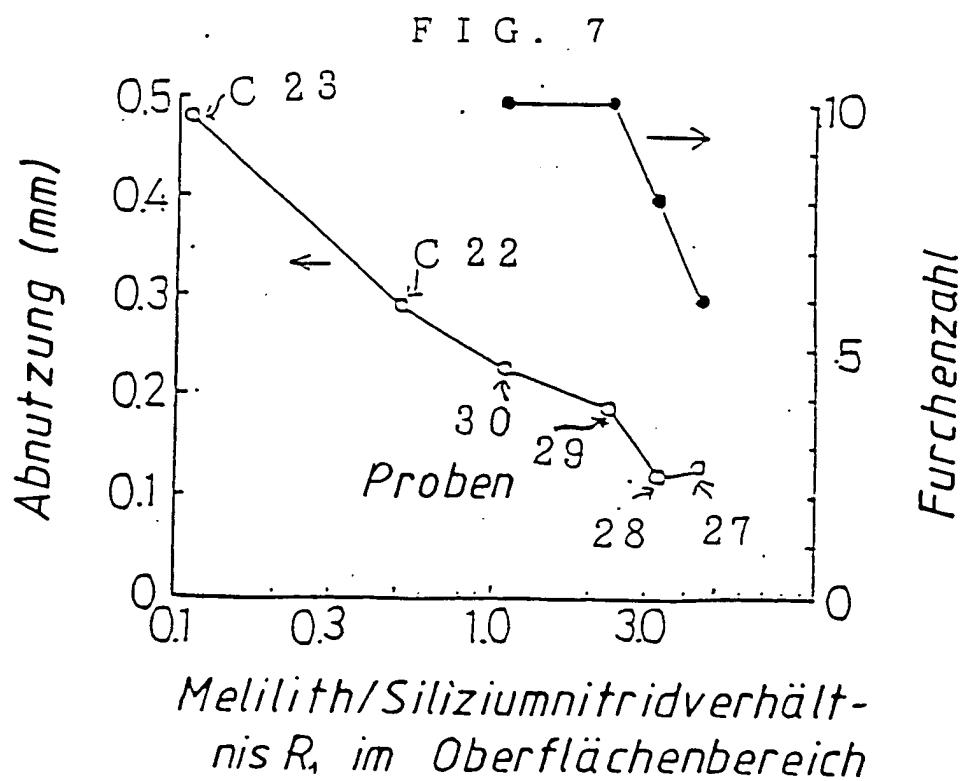
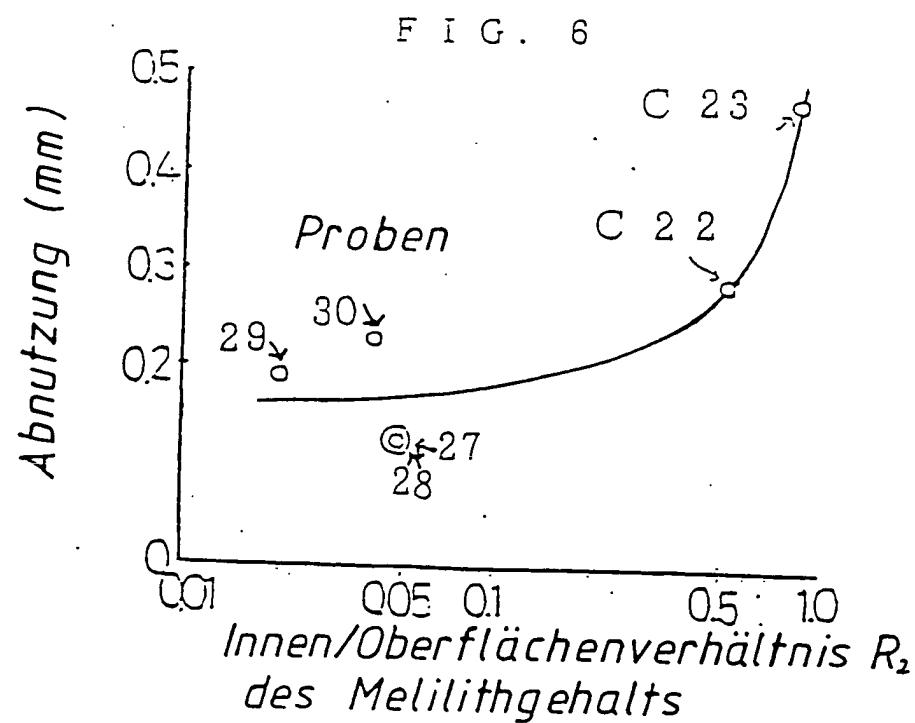
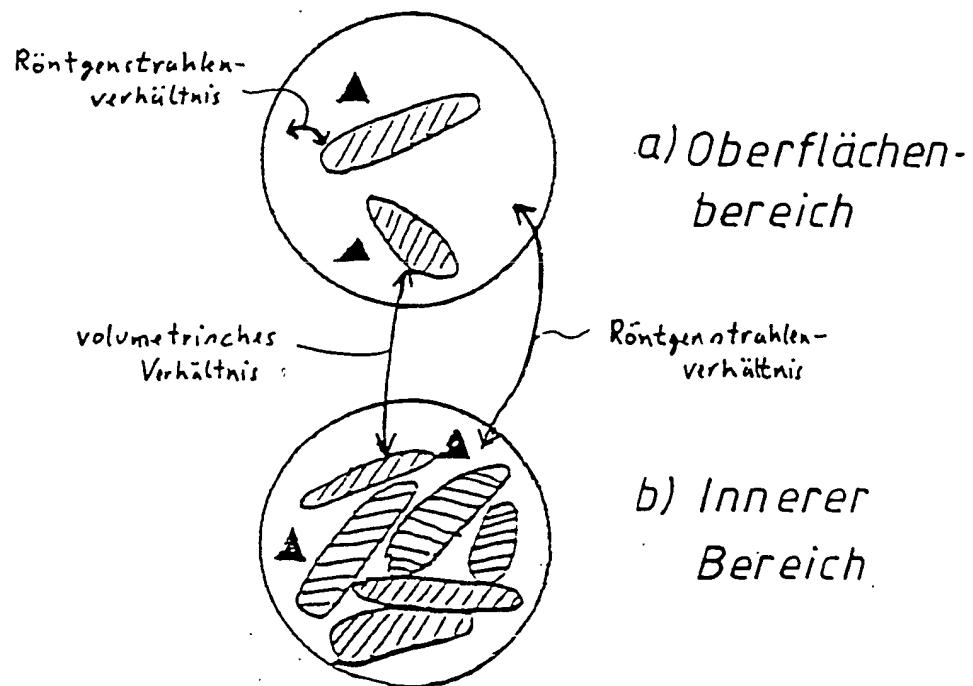


FIG. 10

 $\text{Si}_3\text{N}_4$  - Sialonkörner

Grenzphane (kristallin oder glasartig)



Dritte Phasen (z.B. TiN etc.)

Nummer:

Int. Cl. 5:

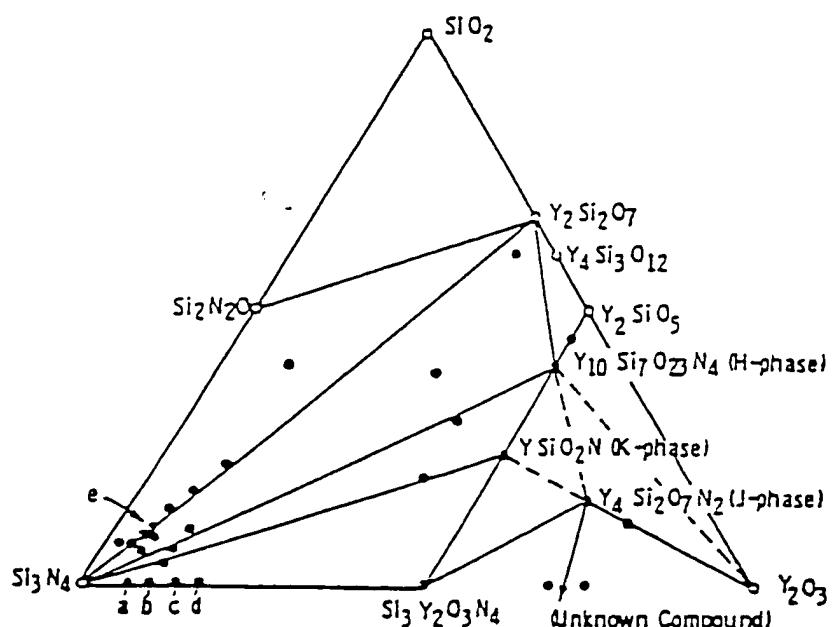
Offenlegungstag:

DE 40 00 777 A1

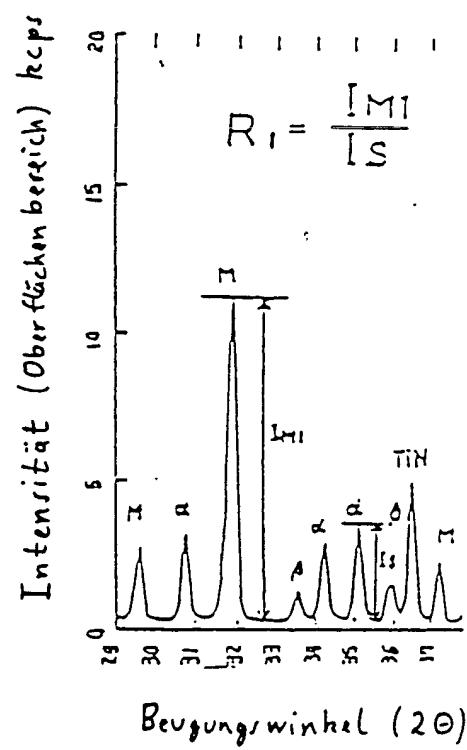
C 04 B 35/58

2. August 1990

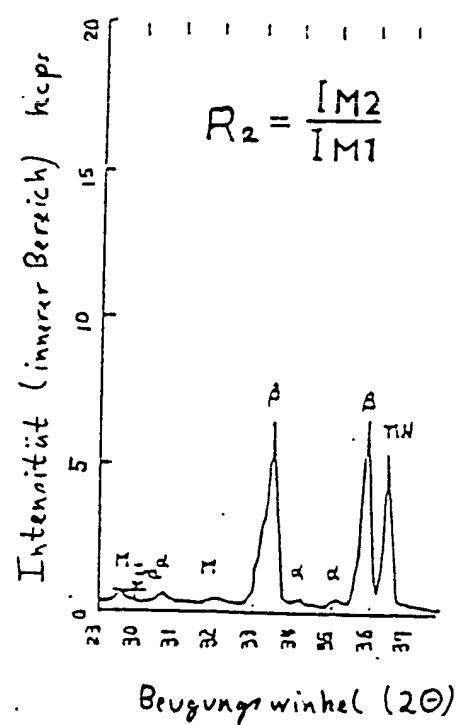
F I G. 1 1



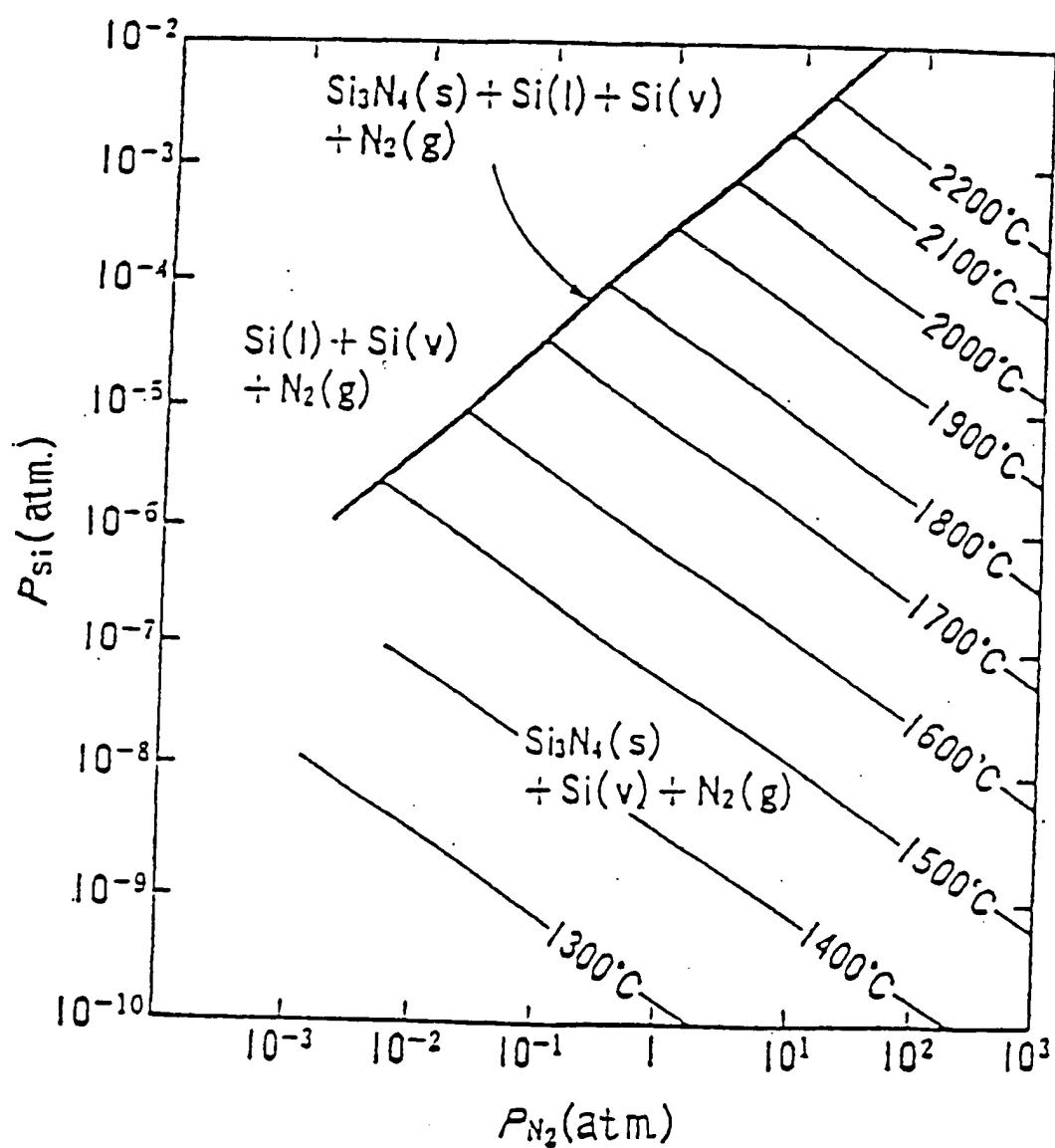
F I G . 8



F I G . 9

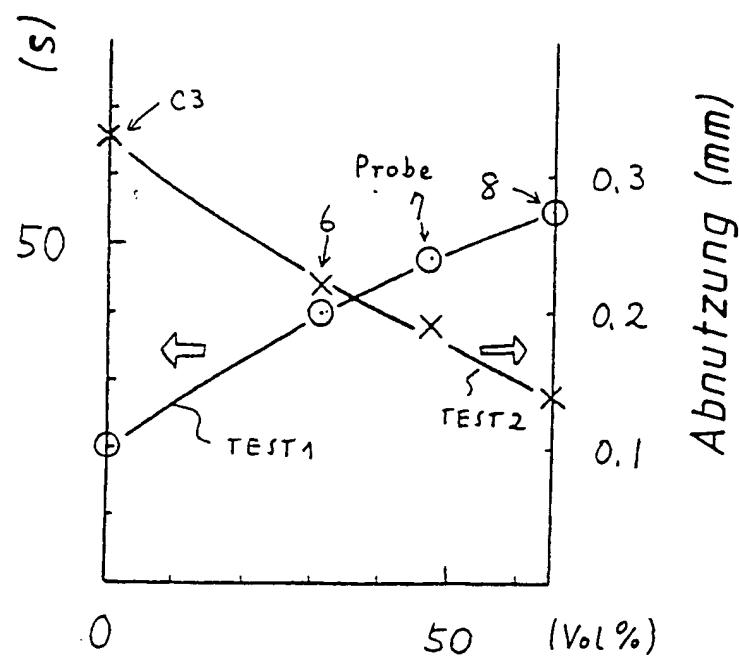


F I G . 5



Schnittzeit bis zum Bruch

Fig. 1

 $Si_3N_4$ -Sialon-Abfallrate